

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 100 53 851 A 1**

(5) Int. Cl. 7:
H 01 M 8/04
H 01 M 8/22

(21) Aktenzeichen: 100 53 851.7
(22) Anmeldetag: 30. 10. 2000
(43) Offenlegungstag: 8. 5. 2002

(71) Anmelder:

Siemens AG, 80333 München, DE; Emitec
Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH, 53797
Lohmar, DE

(72) Erfinder:

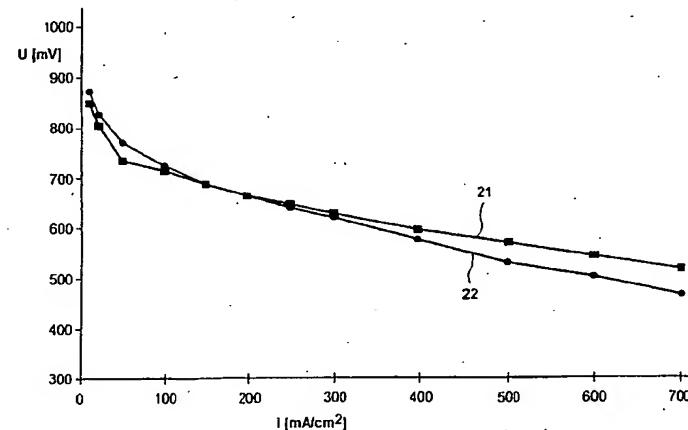
Brück, Rolf, 51429 Bergisch Gladbach, DE; Große,
Joachim, 91056 Erlangen, DE; Poppinger, Manfred,
Dr., 91080 Uttenreuth, DE; Reizig, Meike, 53579
Erpel, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Regenerierung von CO-Vergiftungen bei HT-PEM-Brennstoffzellen

(57) Bei hohen Temperaturen betriebene PEM-Brennstoffzellen sind unempfindlicher gegen CO-Vergiftungen als die bei Normaltemperaturen betriebenen PEM-Brennstoffzellen. Gemäß der Erfindung wird speziell bei HT-PEM-Brennstoffzellen zur Regenerierung möglicher CO-Vergiftungen nach dem Starten vorgeschlagenen, beim Aufheizen die HT-PEM-Brennstoffzelle oder im betriebswarmen Zustand der HT-Brennstoffzelle für einen vorgegebenen Zeitraum im Pulsbetrieb zu betreiben. Damit wird eine Regenerierung von mit CO belegten Elektroden erreicht.



DE 100 53 851 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Regenerierung von CO-Vergiftungen bei HT-PEM-Brennstoffzellen.

[0002] Als HT-PEM-Brennstoffzellen werden solche Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (auch Proton Exchange Membrane) bezeichnet, die bei gegenüber bekannten PEM-Brennstoffzellen erhöhten Temperaturen, d. h. oberhalb der üblichen Betriebstemperaturen von 60°C, betrieben werden. Bei solchen erhöhten Temperaturen besteht vorteilhafterweise eine Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen des Brenngases, insbesondere CO-Verunreinigungen bei einem aus Benzin, Methanol oder höheren Kohlenwasserstoffen erzeugten wasserstoffreichen Gas. Verunreinigungen des Brenngases sind insbesondere dann gegeben, wenn das Brenngas aus Benzin, Methanol oder anderen höheren Kohlenwasserstoffen in einem Reformer erzeugt wird.

[0003] Speziell bei den bisher üblichen PEM-Brennstoffzellen, die aufgrund der niedrigen Betriebstemperatur auch als NT-PEM-Brennstoffzellen bezeichnet werden, müssen Maßnahmen ergriffen werden, um eine CO-Vergiftung auszuschließen. Dazu muss in aufwendigen und teuren Gasreinigungsstufen, die der Reformierung nach geschaltet werden, der CO-Gehalt des Brenngases auf Werte unter 100 ppm abgesenkt werden.

[0004] Eine Gasreinigung ist bei HT-PEM-Brennstoffzellen bekanntermaßen nicht notwendig. Trotzdem ist man bemüht, CO-Belegungen der Elektroden, insbesondere beim oder nach dem Anfahren der Brennstoffzelle, zu beseitigen.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist daher, speziell für die HT-PEM-Brennstoffzelle ein Verfahren vorzuschlagen, mit dem möglichen CO-Belegungen der Elektroden vorgebeugt wird.

[0006] Die Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die Maßnahmen des Patentanspruches 1 gelöst. Weiterbildungen dieses Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

[0007] Bei der Erfindung erfolgt während des Aufheizens vom kalten bis zum betriebswarmen Zustand jeweils für einen vorgegebenen Zeitraum ein Pulsbetrieb der HT-PEM-Brennstoffzelle. Durch den Pulsbetrieb wird mit hinreichender Sicherheit eine Regenerierung von mit CO belegten Elektroden der HT-PEM-Brennstoffzellen erreicht.

[0008] Die erfindungsgemäße Maßnahme kann vorzugsweise in Abhängigkeit vom Vergiftungszustand erfolgen, sofern ein geeigneter Sensor zur Erkennung des Vergiftungszustandes vorhanden ist. Hier bietet sich die Zellspannung der Brennstoffzelle selbst an. Die Maßnahme kann aber auch prophylaktisch nach jedem Kaltstart erfolgen, so dass die Bildung von Vergiftungen ausgeschlossen wird.

[0009] Im Rahmen der Erfindung ist vorteilhaft, wenn die Regeneration einmal pro Betriebszyklus der HT-PEM-Brennstoffzelle durchgeführt wird. Dabei erfolgt die Regeneration bei Temperaturen zwischen 60 und 300°C, vorzugsweise zwischen 120 und 200°C.

[0010] Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Figurenbeschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung in Verbindung mit den Patentansprüchen. Es zeigen jeweils als graphische Darstellungen

[0011] Fig. 1 die CO-Abhängigkeit bei einer PEM-Brennstoffzelle, die im Niedertemperaturbereich betrieben wird,

[0012] Fig. 2 eine entsprechende Darstellung für eine HT-PEM-Brennstoffzelle und die

[0013] Fig. 3 und 4 den Einfluss des Pulses auf den Betrieb einer HT-PEM-Brennstoffzelle.

[0014] PEM-Brennstoffzellen sind vom Stand der Technik hinreichend bekannt, so dass im vorliegenden Zusammenhang deren Aufbau nicht mehr im Einzelnen beschrieben wird. Derartige PEM-Brennstoffzellen beruhen im Wesentlichen auf dem Protonenaustausch in einem festen Elektrolyten (Proton Exchange Membrane), wobei der Begriff PEM auch im Einzelnen aus dem Aufbau Polymer Elektrolyt Membran abgeleitet ist. Herzstück solcher PEM-Brennstoffzellen ist die sogenannte MEA oder Membranelectrodeneinheit (Membrane Electrode Assembly), bei der beidseitig einer geeigneten Membran aus organischem Material Elektroden als Kathode und Anode aufgebracht sind.

[0015] An den MEA's wird der Brennstoff, und zwar im Fall der PEM-Brennstoffzelle Wasserstoff bzw. ein wasserstoffreiches Gas, der mittels eines Reformers aus normalem Benzin, Methanol oder einem höheren Kohlenwasserstoff, gewonnen wird, umgesetzt. In Abhängigkeit von der Qualität der Reformierung enthält das Brenngas Kohlenstoffverunreinigungen, insbesondere in der Form von Kohlenmonoxid (CO).

[0016] Kohlenmonoxid stellt beim Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle im normalen Temperaturbereich ein wesentliches Problem dar, weil dadurch die Elektroden vergiftet werden. Deshalb müssen entsprechende Reinigungsmaßnahmen für das Brenngas zwecks Vermeidung von Vergiftungen der Elektroden ergriffen werden. Beim Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle bei höheren Temperaturen, also bei Temperaturen über 60°C, und zwar insbesondere im Betriebsbereich von 120 bis 200°C, spielen dagegen die Qualität des Brenngases und dessen Verunreinigungen mit Kohlenmonoxid eine an sich geringere Rolle. Dessen ungeachtet kann es allerdings auch hier speziell während der Anfahrrphase, also vor dem Erreichen der Betriebstemperatur, zu unerwünschten Belegungen der Elektroden mit Kohlenmonoxid kommen. Dies wird durch einen Pulsbetrieb insbesondere beim Aufheizen oder nach dem Aufheizen, d. h. im betriebswarmen Zustand der Brennstoffzelle, beseitigt.

[0017] In den Fig. 1 und 2 ist die Spannung in mV einer PEM-Brennstoffzelle als Funktion der Stromdichte in 40 A/cm² dargestellt. Es ergeben sich diesbezügliche Kennlinien, wobei bei hohen Stromdichten die Spannungen gegen Null gehen.

[0018] Derartige Kennlinien sind bekannt. Bekannt ist weiterhin, dass bei CO-Belegungen der Elektroden die Brennstoffzellen funktionsunfähig werden.

[0019] In Fig. 1 sind vier Kennlinien 11 bis 14 für Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen dargestellt, die unterschiedliche CO-Gehalte als Parameter, und zwar im Einzelnen 0 ppm bei Kennlinie 11, 100 ppm bei Kennlinie 12, 1000 ppm bei Kennlinie 13 und 10 000 ppm bei Kennlinie 14, haben. Es ergibt sich, dass bei höheren CO-Gehalten, die zu CO-Belegungen der Elektroden führen, die Spannungen bereits bei geringen Stromdichten zusammenbrechen, beispielweise bei 1000 ppm CO bei ca. 1,1 A/cm² gegenüber ca. 2 A/cm² bei 0 ppm CO.

[0020] Fig. 2 zeigt bei zwei Kennlinien 21 und 22 mit 0 ppm CO und 1000 ppm CO speziell für die Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle, dass deren Spannungs-Stromdichte-Abhängigkeiten praktisch identisch verlaufen. Dies entspricht der bekannten Tatsache, dass die HT-PEM weitestgehend unempfindlich gegen Verunreinigungen ist.

[0021] Betrachtet man die CO-Vergiftung in Abhängigkeit von der Temperatur, ergibt sich also insbesondere bei niedrigen Temperaturen, d. h. bei der Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle, ein rascher Abfall der Zellspannung, die bei hohen Temperaturen, d. h. bei der Hochtemperatur-PEM, asymptotisch gegen Null geht.

[0022] Beim Betrieb der HT-PEM-Brennstoffzelle kann

nun eine potentielle Vergiftung der Elektroden dadurch ausgeschlossen werden, dass beim Starten der Brennstoffzelle aus dem kalten Zustand während des Aufheizens der Brennstoffzelle bzw. nach dem Erreichen des betriebswarmen Zustandes der Brennstoffzelle für einen vorgegebenen Zeitraum die Brennstoffzelle im Pulsbetrieb gefahren wird. Dies kann einerseits durch kurzzeitiges Kurzschießen und andererseits durch Abschalten der Wasserstoffzufuhr bei Lastbetrieb erfolgen. Durch das Pulsen wird eine Regenerierung der mit CO belegten Elektroden erreicht und damit die HT-PEM-Brennstoffzelle in den Idealzustand versetzt.

[0023] Es bietet sich also an, geeignete Kriterien zur Erfassung des Vergiftungszustandes der HT-PEM-Brennstoffzelle zu finden. Als ein solches Kriterium kann beispielsweise der Zellspannungsgradient herangezogen werden, da ein Abfallen der Zellspannung auf eine Vergiftung hindeutet. Vorteilhafterweise kann also der Pulsbetrieb in Abhängigkeit vom Abfallen der Zellspannung vorgenommen werden.

[0024] In den Fig. 3 und 4 sind dazu die Einzelspannungen U von Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelleneinheiten als Kennlinien 31 bzw. 41 mit unterschiedlichen CO-Vergiftungen als Funktion der Zeit t dargestellt, wobei jeweils ein Pulsbetrieb über unterschiedliche Zeitintervalle mit vorgegebener Stromdichte erfolgte. Dabei wird über einen definierten Widerstand mit vorgegebener Entladezeit entladen. Die Kennlinie 31 steht für ein CO-Anteil von 100 ppm bei einem Puls von jeweils 10 min bei 300 mA/m² und 20 s Entladezeit und die Kennlinie 41 für einen CO-Anteil von 1000 ppm bei einem Pulsen von jeweils 5 min bei 300 A/cm² und 20 s Entladezeit.

[0025] Bei den Fig. 3 und 4 erfolgt der Pulsbetrieb beim Aufheizen der HT-PEM-Brennstoffzelle, also vor Erreichen der jeweiligen Betriebstemperatur, da es bei niedrigen Temperaturen zu Elektrodenbelegungen mit Kohlenmonoxid kommen kann. Statt dessen kann der Pulsbetrieb auch nach dem Aufheizen, d. h. Erreichen des betriebswarmen Zustands, erfolgen. Es kann somit sichergestellt werden, dass die HT-PEM-Brennstoffzelle in Abhängigkeit vom Vergiftungszustand regeneriert wird. Als Trigger für eine automatisch erfolgende Regenerierung der HT-PEM-Brennstoffzelle kann die Zellspannung bzw. deren Änderung erfasst werden. Dies bedeutet, dass der Pulsbetrieb jeweils in Abhängigkeit vom dynamischen Spannungsverhalten erfolgt.

[0026] Es zeigt sich, dass mit den beschriebenen Verfahren die Spannung der HT-PEM-Brennstoffzelle auch bei CO-Verunreinigungen des Brenngases im Bereich von 100 bzw. 1000 ppm CO-Belegung konstant gehalten werden kann. Damit ist ein wesentlicher Vorteil der HT-PEM-Brennstoffzelle bestätigt.

[0027] Zum störungsfreien Langzeitbetrieb einer HT-PEM-Brennstoffzelle ist es vorteilhaft, wenn nach jedem Kaltstart und Hochfahren in den betriebswarmen Zustand der HT-PEM-Brennstoffzelle routinemäßig ein Pulsbetrieb der Brennstoffzelle durchgeführt wird. Im Einzelnen sollte damit eine Regeneration der HT-PEM-Brennstoffzelle einmal pro Betriebszyklus erfolgen. Die Regeneration wird dabei insbesondere im Temperaturbereich von 60 bis 300°C durchgeführt, der auch das für die HT-PEM-Brennstoffzelle wesentliche Temperaturfenster von 120 bis 200°C einschließt.

Zustand gesiariert,

- anschließend wird die HT-PEM-Brennstoffzelle für einen vorgegebenen Zeitraum im Pulsbetrieb betrieben,
- durch das Pulsen wird eine Regenerierung der CO-Vergiftungen, insbesondere der Vergiftungen von mit CO belegten Elektroden, der HT-PEM-Brennstoffzelle erreicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Pulsbetrieb beim Aufheizen der HT-PEM-Brennstoffzelle erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Pulsbetrieb nach dem Aufheizen, d. h. im betriebswarmen Zustand, der HT-PEM-Brennstoffzelle erfolgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die HT-PEM-Brennstoffzelle in Abhängigkeit vom Vergiftungszustand im Pulsbetrieb betrieben wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die HT-PEM-Brennstoffzelle in Abhängigkeit von der Zellspannung im Pulsbetrieb betrieben wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die HT-PEM-Brennstoffzelle nach jedem Kaltstart im Pulsbetrieb betrieben wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Regeneration der HT-PEM-Brennstoffzelle einmal pro Betriebszyklus erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Regeneration der HT-PEM-Brennstoffzelle bei Temperaturen zwischen 60 und 300°C, vorzugsweise zwischen 120 und 200°C, erfolgt.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung von CO-Vergiftungen bei HT-PEM-Brennstoffzellen mit folgenden Verfahrensschritten:

- die HT-PEM-Brennstoffzelle wird im kalten

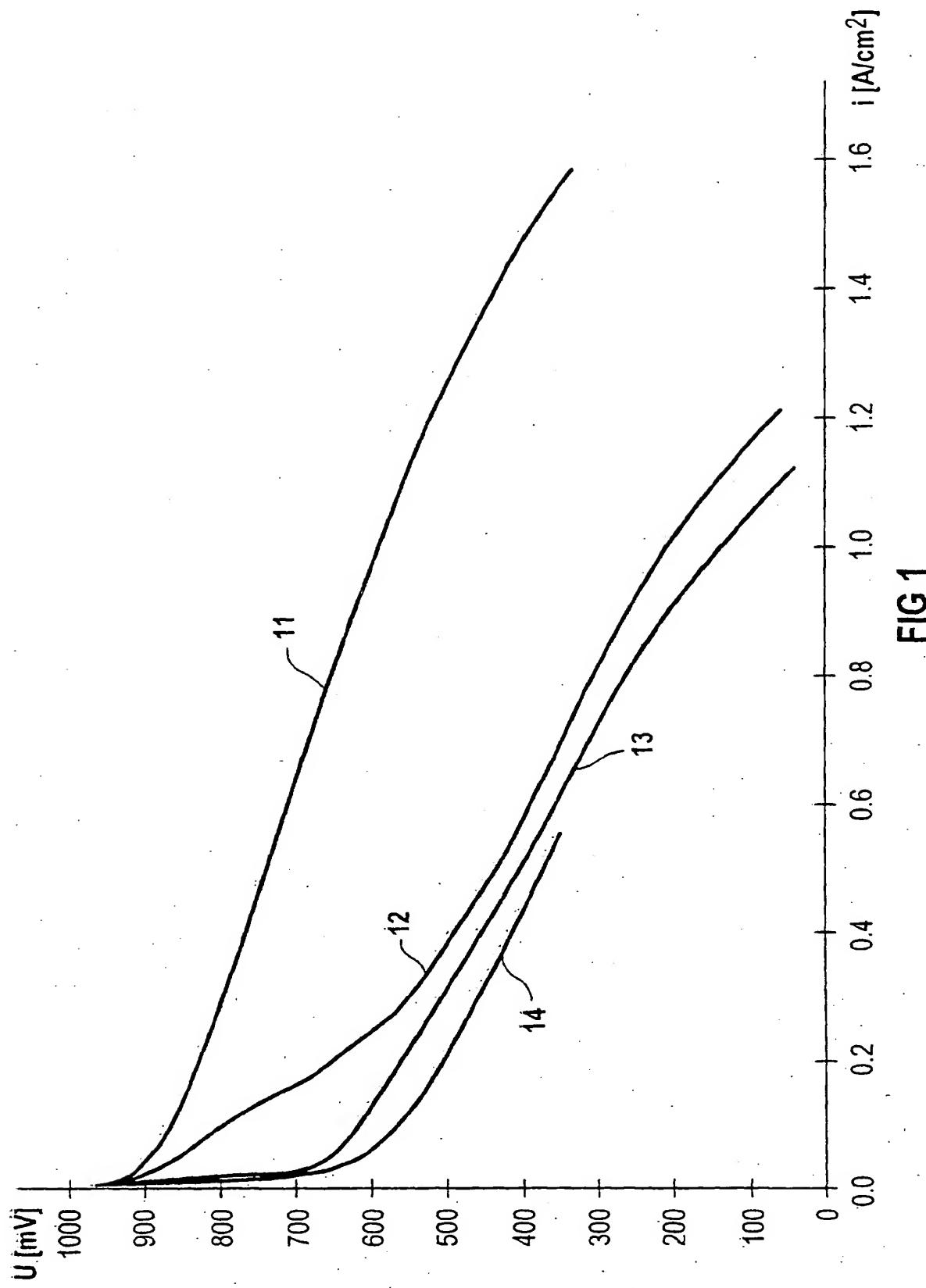


FIG 1

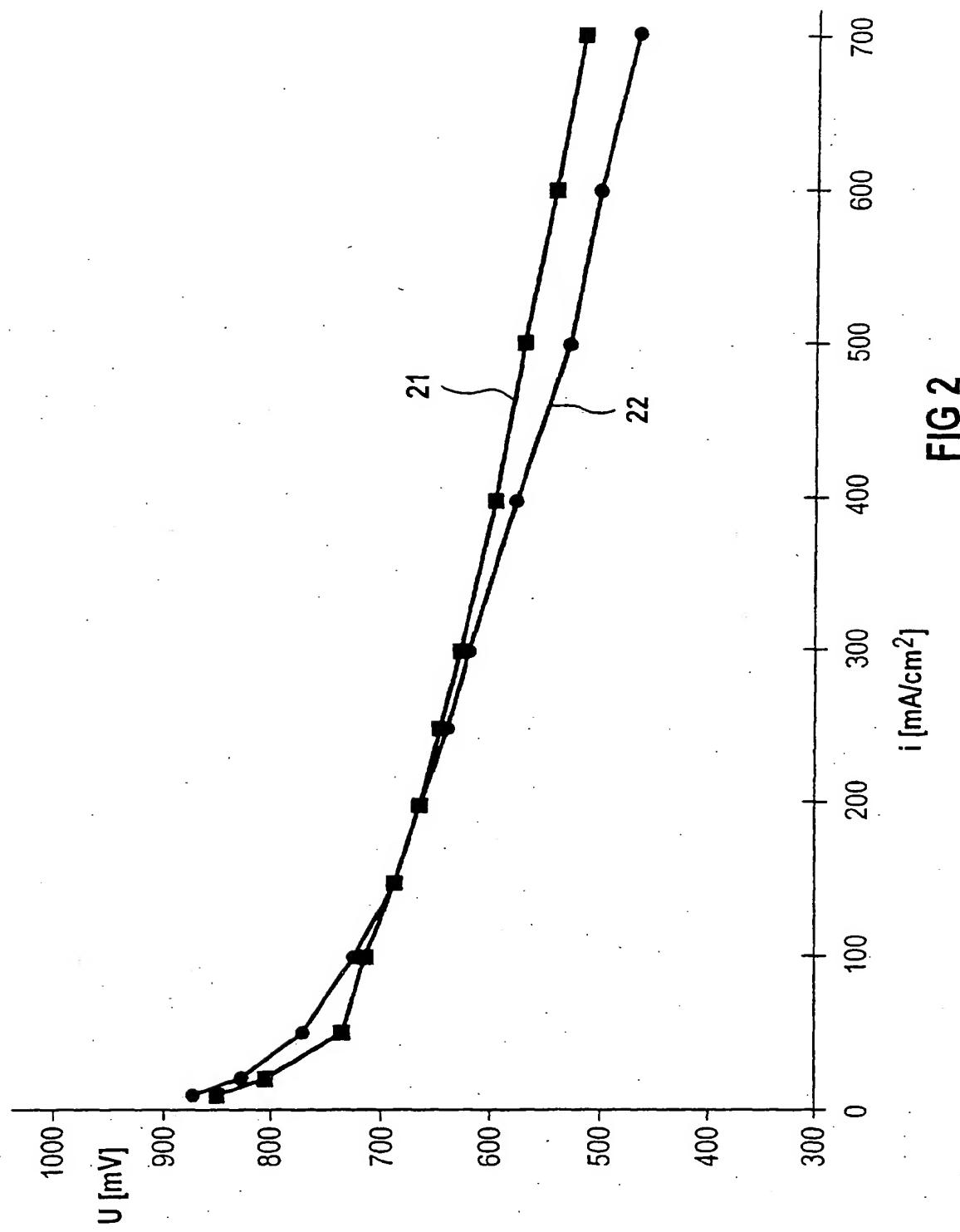


FIG 2

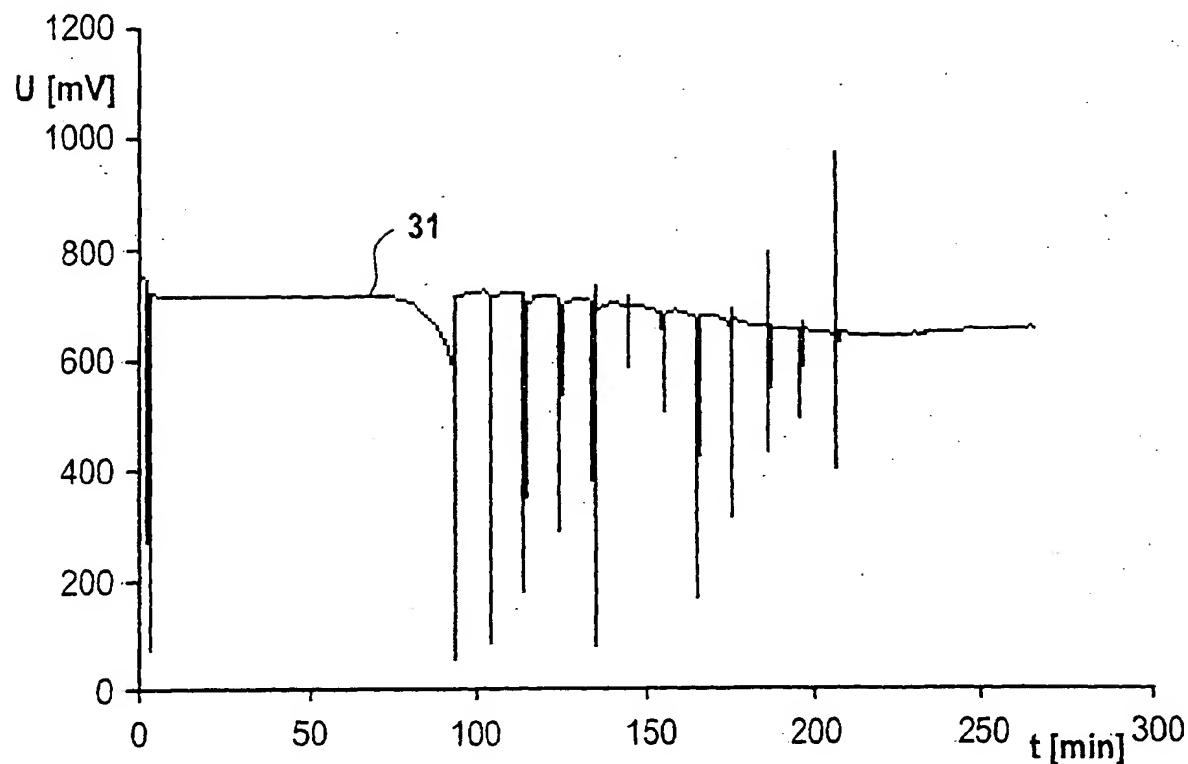


FIG 3

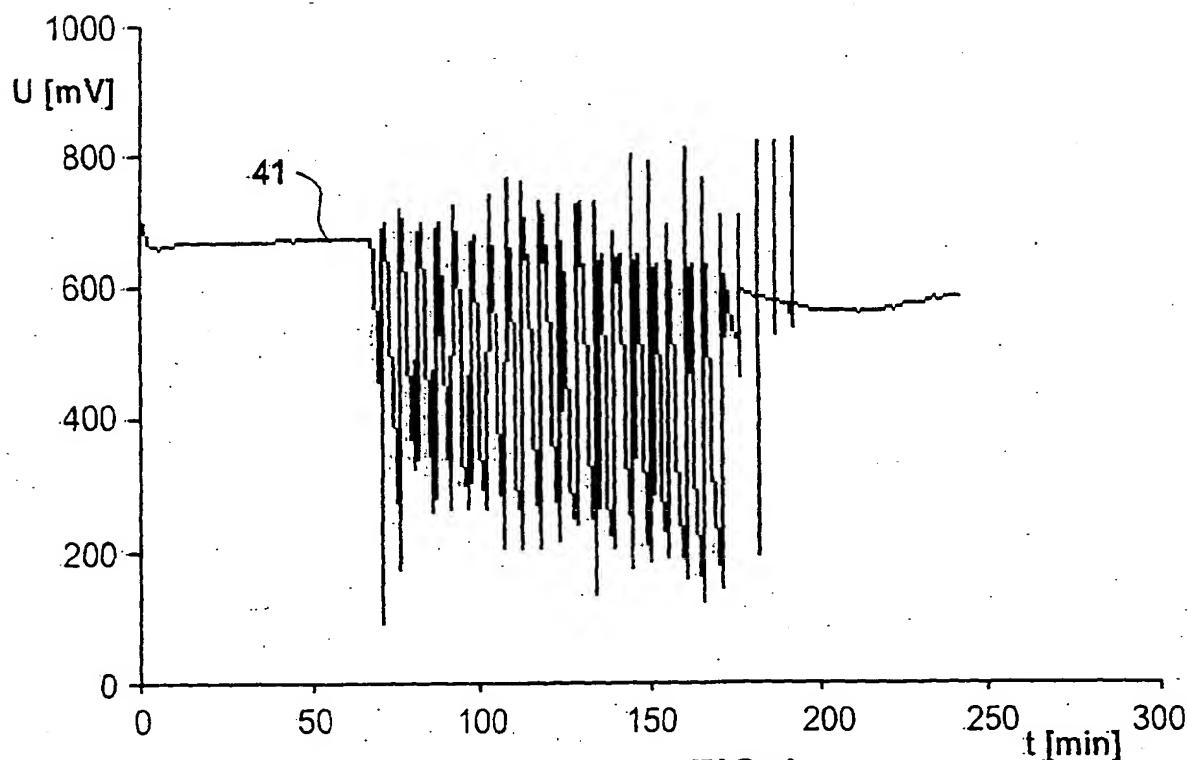


FIG 4